

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20720071150014

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

有序介孔氧化硅薄膜的制备与修饰

Synthesis and Modification of Ordered Mesoporous Silica Films

彭迟香

指导教师姓名: 程 璇 教 授

余煜玺 副教授

专 业 名 称: 材 料 学

论文提交日期: 2010 年 8 月

论文答辩日期: 2010 年 8 月

2010年8月

有序介孔氧化硅薄膜的制备与修饰

彭迟香

指导教师

程璇 教授

余煜玺 副教授

厦 门 大

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中
以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规
范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题
(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验
室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填
写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作
特别声明。)

声明人(签名):

年 月

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

摘要

介孔氧化硅薄膜由于具有规整有序孔道结构、高孔隙率、高比表面积等特点，在催化、低介电、光学薄膜等领域有广泛的应用。薄膜制备过程中，溶胶的组分配比、反应条件、成膜环境以及薄膜的后处理等都会对有序介孔的形成及其结构造成影响，因此，有必要对薄膜的制备参数进行系统的研究并进一步优化。得到的介孔氧化硅薄膜由于表面具有亲水基团，在空气中很容易吸附水分子，从而影响薄膜的结构和性能，这就需要对薄膜进行表面修饰，以达到疏水效果。

本工作采用聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)或十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂，以正硅酸四乙酯(TEOS)为硅源，制备了高度有序的介孔氧化硅薄膜，并选择 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、聚甲基三乙氧基硅烷、三甲基氯硅烷(TMCS)为表面修饰剂，对所制备的有序介孔氧化硅薄膜进行表面修饰，考察了表面活性剂种类及浓度、热处理温度、溶胶陈化时间、提拉速度、薄膜老化时间与基底种类，以及表面修饰剂种类与浓度、修饰时间、修饰温度等因素对薄膜结构及性能的影响。

结果表明，在载玻片上制备出了高度有序的介孔薄膜，制备的最优条件为：模板剂的摩尔浓度为 $P123:TEOS=0.009$ ，溶胶陈化时间为 7h，薄膜老化时间为 2d，提拉速度为 60mm/min ，热处理温度为 350°C ，制备的薄膜孔径达 8.2nm ，透光率达 93.7%。制备的介孔薄膜具有良好的透光性。相对于 CTAB 模板剂，使用 P123 为模板剂制备的薄膜有序性更高， 350°C 可以去除薄膜中的 P123 模板剂；以 P123 为模板剂制备的薄膜，增加热处理温度可提高薄膜的有序度，但介孔孔径减小；溶胶陈化时间过长，形成的介孔薄膜有序度降低。

对所制备的薄膜进行表面修饰后发现，增加表面修饰剂浓度，延长修饰时间，较高的修饰温度，可获得薄膜的疏水效果更好；经过修饰后的薄膜仍有较好的透光性，透光率均在 80%以上。与 TMCS 相比较，使用较为廉价的 10%KH-550 溶液修饰 18h，即可得到薄膜的接触角为 96° ，透光率约为 90%。

关键词：有序介孔 氧化硅薄膜 表面修饰 疏水性

Abstract

Highly ordered mesoporous silica films are widely used in the fields such as catalysis, low dielectric, optical films because of their regular ordered pore structure, high porosity, high surface area, etc. During synthesis process of mesoporous silica films, the component ratio of the sol, reaction conditions, synthesis environment, post-processing of films will affect the formation of mesoporous structure. It is necessary to systematically optimize the preparation parameters. Due to the presence of various hydrophilic groups water molecules could be readily adsorbed on the surface of mesoporous silica films in the air, which will influence the property and structure of mesoporous silica films. Surface modification becomes an effective way in order to achieve hydrophobicity.

In this work, the highly ordered mesoporous silica films were prepared using poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) block copolymer (P123) or hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as a template, and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silica source. The films were then modified with 3-aminopropyl triethoxy silane (KH-550), polymethyl triethoxy silane (PTS), trimethylchloro silane (TMCS). The effects of type and concentration of surface active agents, heat treatment temperature, sol aging time, pulling rate, film aging time, as well as the type and concentration of surface modifying agent, modifying time, modifying temperature on the property and structure of mesoporous silica films were systemically investigated.

The highly ordered mesoporous silica films on the glass slide were obtained. The optimal preparation parameters were determined to be: the molar concentration ratio of template was P123:TEOS=0.009, the sol aging time was 7h, the pulling rate was 60 mm/min, the film aging time was 2d, and the heat treatment temperature was 350°C. The pore size of the films was 8.2nm, and the transmittancy of the films reached 93.7%. The ordered degrees of the films prepared using P123 as a template were higher than those using CTAB, and the heat treatment at 350°C could remove P123 from the silica films; higher heat treatment temperature improved the ordered degree of silica films, however, the pore size became smaller. The ordered degree of silica films decreased when the silica sol aging time extended.

It was found that better hydrophobic effect was achieved after the surfaces of silica films were modified with larger concentration of surface modifying agent, prolonged

modified time, and higher modified treatment temperature. The surface-modified silica films maintained well ordered mesoporous structure and high transparenence. The transmittancy was higher than 80%. Particularly, the contact angle of the silica film surface was 96° with the transmittancy of 90% when the surface modification was carried out by using the concentration of 10% by volume KH-550 and the modifying time of 18h.

Key words: Ordered mesoporous; Silica films; Surface modification; Hydrophobicity

厦门大学博士论文摘要库

目 录

摘 要	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 介孔材料概述	1
1.2 有序介孔氧化硅薄膜的研究进展	6
1.2.1 合成过程与机理	6
1.2.1.1 合成路线	6
1.2.1.2 合成机理	9
1.2.2 制备方法	12
1.2.2.1 两相界面生长法	13
1.2.2.2 外力场法	14
1.2.2.3 蒸发诱导自组装法 (EISA)	14
1.2.3 影响因素	16
1.2.4 介孔薄膜的表征	19
1.2.4.1 小角 X 射线衍射 (SAXD)	19
1.2.4.2 高分辨透射电镜表征 (HRTEM)	20
1.2.4.3 吸附-脱附法 (BET)	21
1.2.4.4 固体核磁共振 (MAS NMR)	22
1.2.4.5 其它表征方法	22
1.2.5 介孔氧化硅薄膜的应用	23
1.2.5.1 催化、吸附与分离领域	23
1.2.5.2 光学领域	23
1.2.5.3 微电子领域	23
1.2.5.4 光电和传感器领域	24
1.2.5.5 纳米反应器	24
1.3 疏水氧化硅薄膜研究进展	25
1.3.1 间接法(后嫁接合成法)	25
1.3.1.1 使用有机改性剂	26
1.3.1.2 使用硅烷偶联剂	27

1.3.2 直接法(一步合成法)	28
1.4 问题提出	29
1.5 研究目标与内容	29
第二章 实验与测试方法	30
2.1 实验试剂	30
2.2 实验仪器	31
2.3 实验步骤	31
2.3.1 基片的准备	31
2.3.2 薄膜的制备	31
2.3.3 薄膜的表面修饰	32
2.4 测试方法	32
2.4.1 红外光谱测试(FT-IR)	32
2.4.2 热重差热分析(TG-DTA)	32
2.4.3 小角 X 射线衍射(SAXD)	33
2.4.4 高分辨透射电镜测试(HRTEM)	33
2.4.5 氮气吸附-脱附测试(BET)	33
2.4.6 接触角测试	33
2.4.7 透光率测试(UV-Vis)	33
2.4.8 椭偏仪测试	33
第三章 实验结果	34
3.1 有序介孔氧化硅薄膜的制备	34
3.1.1 以 P123 为模板剂	34
3.1.1.1 FTIR 分析	34
3.1.1.2 TG-DTA 分析	36
3.1.1.3 SAXD 分析	37
3.1.1.4 HRTEM 表征	46
3.1.1.5 BET 分析	47
3.1.1.6 透光率分析	49
3.1.2 以 CTAB 为模板剂	49
3.1.2.1 FT-IR 分析	50
3.1.2.2 SAXD 分析	50

3.1.2.3 HRTEM 表征	54
3.1.2.4 透光率分析.....	54
3.1.3 本节小结	55
3.2 表面修饰有序介孔氧化硅薄膜的表征.....	56
3.2.1 SAXD 分析	56
3.2.2 HRTEM 表征	59
3.2.3 接触角分析	59
3.2.4 FT-IR 分析	63
3.2.5 透光率分析	64
3.2.6 椭偏仪分析	66
3.2.7 本节小结	66
第四章 结论.....	67
参 考 文 献.....	68
致 谢.....	74

Table of Contents

Abstract in chinese	I
Abstract	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Brief introduction of mesoporous materials	1
1.2 Recent progress in ordered mesoporous materials	6
1.2.1 Synthesis process and mechanism	6
1.2.1.1 Synthesis route.....	6
1.2.1.2 Synthesis mechanism.....	9
1.2.2 Synthesis methods	12
1.2.2.1 Two phase interface growth method	13
1.2.2.2 Extra-stress field method	14
1.2.2.3 Evaporation-induced self-assembly process (EISA)	14
1.2.3 Influencing factors.....	16
1.2.4 Characterization of mesoporous films	19
1.2.4.1 Small angle X-ray diffraction (SAXD)	19
1.2.4.2 High resolution transmission electron microscopy (HRTEM)	20
1.2.4.3 Adsorption-desorption method (BET)	21
1.2.4.4 Solid-state nuclear magnetic resonance (MAS NMR)	22
1.2.4.5 Other methods.....	22
1.2.5 Applications of ordered mesoporous silica films	23
1.2.5.1 Catalysis, adsorption and separation	23
1.2.5.2 Optical field.....	23
1.2.5.3 Microelectronics	23
1.2.5.4 Optoelectronics and sensors.....	24
1.2.5.5 Nano reactor	24
1.3 Recent progress in hydrophobic silica films	25
1.3.1 Indirect methods.....	25
1.3.1.1 Organic modifiers	26
1.3.1.2 Silane coupling agents	27
1.3.2 Direct methods	28

1.4 Problems	29
1.5 Research goals and contents	29
Chapter 2 Experimental and testing methods	30
2.1 Reagents	30
2.2 Instruments	31
2.3 Experimental procedures	31
2.3.1 Preparation of substrates	31
2.3.2 Synthesis of films	31
2.3.3 Surface modification of films	32
2.4 Testing methods	32
2.4.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)	32
2.4.2 Thermogravimetry differential thermal test (TG-DTA)	32
2.4.3 Small angle X-ray diffraction (SAXD)	33
2.4.4 High resolution transmission electron microscopy (HRTEM)	33
2.4.5 Adsorption-desorption test (BET)	33
2.4.6 Contact angle measurement	33
2.4.7 Transmittance Test	33
2.4.8 Ellipsometer Test	33
Chapter 3 Experimental results	34
3.1 Synthesis of ordered mesoporous silica films	34
3.1.1 P123 as a template	34
3.1.1.1 FTIR analysis	34
3.1.1.2 TG-DTA analysis	36
3.1.1.3 SAXD analysis	37
3.1.1.4 HRTEM analysis	46
3.1.1.5 BET analysis	47
3.1.1.6 Transmittance analysis	49
3.1.2 CTAB as a template	49
3.1.2.1 FTIR analysis	50
3.1.2.2 SAXD analysis	50
3.1.2.3 HRTEM analysis	54
3.1.2.4 Transmittance analysis	54
3.1.3 Summary	55

3.2 Surface modification of ordered mesoporous silica films	56
3.2.1 SAXD analysis	56
3.2.2 HRTEM analysis	59
3.2.3 Contact angle measurement	59
3.2.4 FT-IR analysis	63
3.2.5 Transmittance analysis	64
3.2.6 Ellipsometer analysis	66
3.2.7 Summary	66
 Chapter 4 Conclusions	 67
 References	 68
 Acknowledgements	 74

第一章 绪论

1.1 介孔材料概述

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类^[1], 多孔材料按照其孔径大小的差异可以分为微孔(Microporous)、介孔(Mesoporous)及大孔(Macroporous)三种材料, 孔径 $<2\text{nm}$ 的称为微孔材料, 其代表性材料有沸石分子筛等; 孔径 $>50\text{nm}$ 的称为大孔材料, 其代表性材料有多孔陶瓷、光子晶体等; 孔径介于 $2\sim 50\text{nm}$ 之间的称为介孔材料, 其代表性材料有气凝胶、M41S 系列介孔分子筛等。图 1.1 给出一些实例的孔径范围^[2]。

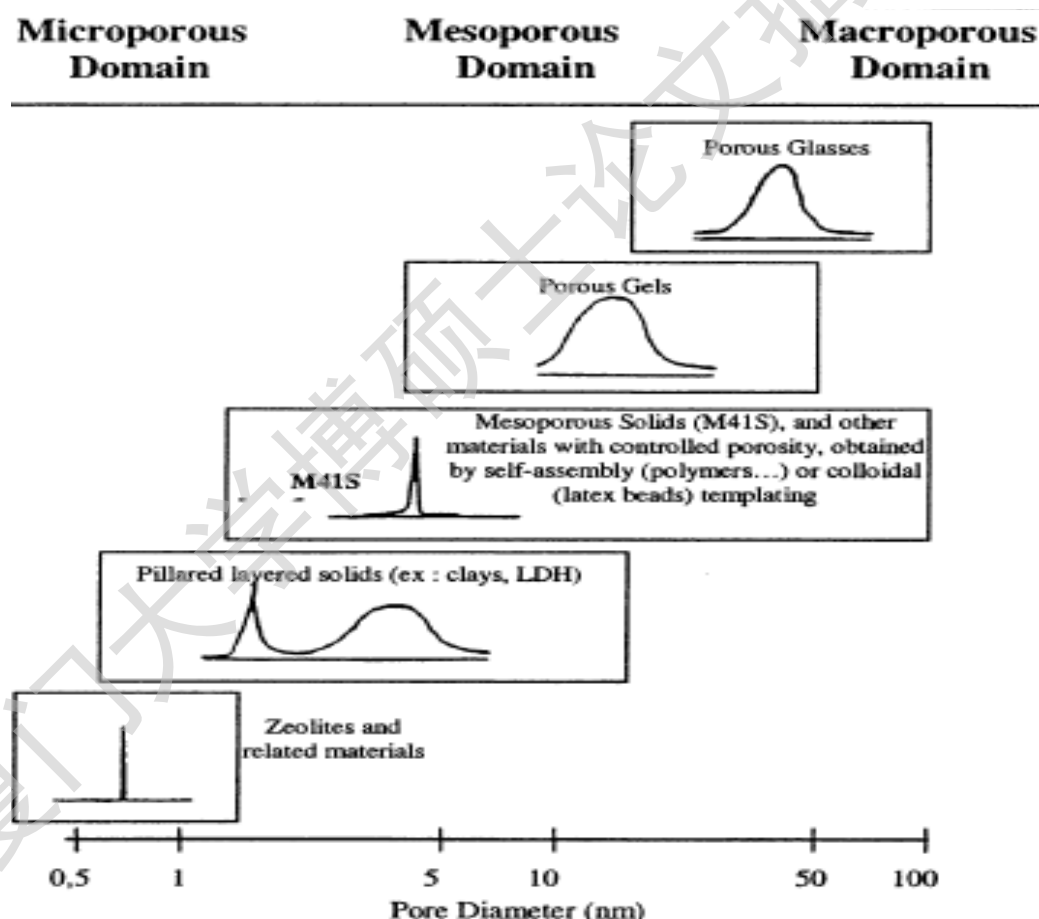


图 1.1 多孔材料实例

Fig.1.1 Examples of porous materials

介孔材料由于其独特的结构(如规整的介孔孔道、孔道大小均匀、孔径可在 $2\sim 50\text{nm}$ 范围内连续可调、极大的比表面积和孔道体积)赋予了其很多优异的性能, 在化学工业、信息技术、生物科技、环境能源等领域具有重要的应用意义, 也为物

质的物理和化学行为等基本问题提供了模型物，因此，有序介孔材料从一出现就引起了科学研究者的关注，在短短十余年来，迅速成为物理、化学、材料等学科的研究热点之一。图 1.2 给出的是在 ISI 数据库中，以“mesoporous”为关键词搜索的结果，从中可以看出介孔材料发展的良好趋势。

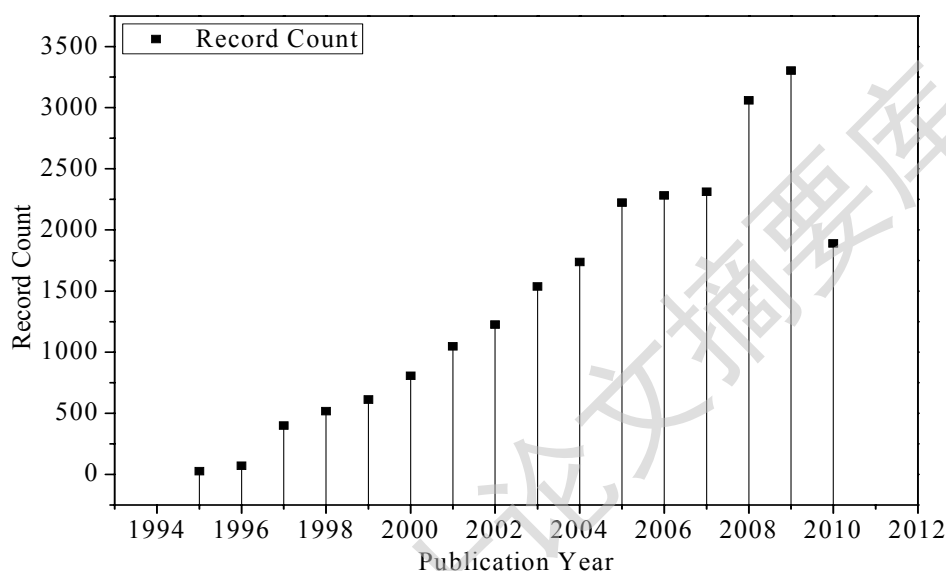


图 1.2 以 mesoporous 为关键词检索 ISI 数据库

Fig.1.2 Using mesoporous as a keyword searched in ISI Web of knowledge

介孔材料的分类简介如下：

（一）按照结构特征

介孔材料根据其孔道结构的分布特征可以分为无序孔(无定形)结构材料与有序孔结构材料两种^[3-4]。其中无序介孔材料孔道形状不规则且互相连通、缺少长程有序的结构、孔径大小不一且孔径分布很宽，如普通的氧化硅气凝胶、微晶玻璃等。而有序介孔材料的孔道呈现出长程有序性，且孔径大小均一。与其它的介孔材料相比有序介孔材料具有以下优异性能^[5]：

- (1) 具有高度有序的介孔孔道结构，基于微观尺度上的高度孔道有序性；
- (2) 孔径呈单一分布，且孔径尺寸可以在很宽的范围内调控(1.3~30nm)
- (3) 可以具有不同的结构、孔壁(骨架)组成和性质，介孔可以具有的不同形态；
- (4) 经过优化合成条件和后处理，可具有很好的热稳定性和水热稳定性；
- (5) 无机组分的多样性；
- (6) 高比表面积，高孔隙率；
- (7) 颗粒可能具有规则外形，可以形成不同形体外貌

有序介孔材料的合成过程是以表面活性剂胶束(或液晶相)为模板,通过有机物和无机物之间的界面定向导引作用进行组装,使产物的结构与表面活性剂在水中形成的液致液晶相非常相似;产物的孔径分布很窄,尺寸通常由表面活性剂模板决定并可以通过改变模板剂来调变;介孔孔道呈现周期性有序排列,是“结晶的”介孔材料。

应该注意的是,有序介孔材料有别于传统的晶体:传统晶体是在原子尺度上有序,每一个原子的空间位置都是一定的;但介孔材料是在介观尺度上有序,孔壁内部各原子之间的连接方式则类似于无定形材料。即介孔材料的结构特点是短程无序而长程有序。从原子水平看,这些有序介孔材料是无序的、无定形的,但是它们的孔道是有序排列的,并且孔径大小分布很窄,是长程有序的,因此它们也具有一般晶体的某些特征,它们的结构信息能够由衍射方法及其他结构分析手段得到。

1992 年 Mobil 公司使用烷基季铵盐阳离子表面活性剂为模板剂,首次成功合成出 M41S 系列介孔材料^[6]。从 1992 年至今,研究者们利用不同的界面组装作用,使用不同种类的表面活性剂和无机物种,合成很多不同结构的有序介孔材料^[7]。在介孔材料合成中发现了多种介观结构(指纳米尺度孔道有序),多数结构能够与溶致液晶结构相对应。表 1.1 列出了不同介观结构和介孔材料。

表 1.1 不同结构的介孔材料归类^[5]

Table 1.1 Structure types of mesoporous materials

孔道结构特征	典型材料
有序程度低,多为一维	MSU-n、HMS、KIT-1
一维层状(无孔道)	MCM-50
二维(直孔道)	MCM-41、SBA-3,15、FSM-16
	TMS-1、SBA-8、KSW-2
三维(笼性孔道、孔穴)	SBA-1、SBA-6、SBA-16
	FDU-2、FDU-12、SBA-11
三维(笼形孔道、孔穴)	SBA-2,7,12
	FDU-1
三维交叉孔道	SBA-16、MCM-48、FDU-5
	HOM-7、CMK-1、HUM-1

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库